

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 01059766 A

(43) Date of publication of application: 07 . 03 . 89

(51) Int. Cl

H01M 4/32
H01M 4/62

(21) Application number: 62216720

(71) Applicant: HITACHI CHEM CO LTD

(22) Date of filing: 31 . 08 . 87

(72) Inventor: HORIBA TATSUO
IMAHASHI JINICHI
TAKEUCHI MASAHIKO
KAMO YUICHI
OGURA TAKAO

(54) NICKEL ELECTRODE FOR ALKALINE
STORAGE BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a nickel electrode having high active material utilization and high capacity by using a nickel electrode prepared by applying a mixture of a nickel active material such as Ni(OH)₂ and NiOOH, nickel fibers or fibrous material whose part of surface is covered with nickel, and a binder to a substrate.

CONSTITUTION: A flat-shaped electrode substrate such as a metal mesh is used. Metallic cobalt, oxide or hydroxide of cobalt is added to a nickel active material to increase the utilization of the active material. Part

of the surface of a core material such as a metal, for example, iron, carbon, ceramic such as glass, or nylon is covered with metallic nickel to form a conductive core material. A binder insoluble to an electrolyte such as polytetrafluoroethylene and polyvinyl chloride is mixed with a nickel active material and the conductive core material, and they are kneaded and applied to the flat-shaped electrode substrate. By using conductive fibers, a highly conductive network is formed, the conductivity within the active material is increased, the peeling off of the active material from the substrate is prevented, and the flexibility of the electrode is also increased.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-59766

⑬ Int.Cl.*

H 01 M 4/32
4/62

識別記号

厅内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月7日

7239-5H
C-7239-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 アルカリ蓄電池用ニッケル極

⑯ 特願 昭62-216720

⑰ 出願 昭62(1987)8月31日

⑱ 発明者 堀場 達雄 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発明者 今橋 甚一 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発明者 竹内 将人 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

㉑ 発明者 加茂 友一 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

㉒ 出願人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉓ 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称 アルカリ蓄電池用ニッケル極

2. 特許請求の範囲

1. カドミウム、亜鉛、鉄、水素などを負極活性物質、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ性物質の水溶液の電解液、および水酸化ニッケル、オキシ水酸化ニッケルなどのニッケル活性物質の正極活性物質より成るアルカリ蓄電池用ニッケル極において、ニッケル活性物質が金属ニッケル繊維、あるいは少なくとも表面の一部が金属ニッケルで覆われた導電性繊維の芯材が鉄、ステンレス鋼などの金属、炭素などの導電性材料、石英、ガラスなどのセラミックス、ナイロン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの有機物質などであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極。

2. 金属コバルト、酸化コバルト、四三酸化コバルト、三二酸化コバルトなどのコバルト酸化物、水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルトなどのコバルトの含水酸化物などのコバル

ト添加物をニッケル活性物質に添加したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極。

3. 少なくとも表面の一部が金属ニッケルで覆われた導電性繊維の芯材が鉄、ステンレス鋼などの金属、炭素などの導電性材料、石英、ガラスなどのセラミックス、ナイロン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの有機物質などであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極。

4. 金網、エキスパンドメタル、穿孔板、金属マットなどの平板状電極基体を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第3項から選ばれる1つの項に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極。

5. ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂などの電解液に不溶性の接着剤を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第4項から選

ばれる1つの項に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は水酸化カリウム水溶液などのアルカリ性電解液を用いる二次電池、たとえばニッケルーカドミウム電池などに適用できる発明である。

従来の技術

近年のエレクトロニクスの進歩によるLSI、IC等の一般電気機器への適用により、高性能化、小型化とともにポータブル化、コードレス化が進んでいる。そのため、それらの電源となる電池の需要も増大している。使用される電池の種類は多様であるが、一般に、可動部を有し、比較的消費電力の大きいものでは二次電池が主流となっている。二次電池の中でも、ニッケルーカドミウム電池などのアルカリ性水溶液を電解液とするアルカリ蓄電池は、軽量であること、エネルギー密度が高いこと、過充電、過放電に対する耐

腐ニッケル粉末等とカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液でスラリー状にして充填した後、加圧し、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のディスパージョン液に浸漬し、乾燥するものである。このペースト式電極では活物質の充填容量密度の向上が期待できる他に、従来の焼結式電極が含浸、アルカリ処理、水洗、乾燥等の工程を数回繰り返すのに比べ製造が簡単になるという長所もある。

発明が解決しようとする問題点

上記従来技術において、活物質である水酸化ニッケルには導電性がないので、電池活物質として有効に作用するためには導電性を付与する必要があり、金属ニッケル粉末を添加し、その粉末粒子間の点接触による導電性と発泡金属の骨格により集電機構が確保されている。そのため、電極としての十分な性能を得るには15wt%程度の導電剤を添加しなければならない。

発泡金属、金属繊維焼結体等は強固な骨格を形成しており、これを小型電池の溝巻電極とす

えうことなどの点で従来の鉛蓄電池より優れており、そのため、小型・開型のものの需要拡大が著しい。ニッケルーカドミウム電池には需要の増大とともに、使いやすさの点から急速充電化、高容量化などのニーズが高まっている。急速充電に対してはニッケル極で発生する酸素ガスをカドミウム極で吸収させる方式で主として改良が進められて来た。高容量化に対しては、電池容量がニッケル極支柱であるためニッケル極の高容量化がまず必要である。従来のニッケル焼結板に活物質を含浸させる焼結式電極では、焼結板の気孔率が80%程度までしか上げられないで、容量密度450mAh/cm³程度が上限となる。そのため、ニッケル焼結板より更に気孔率の高い、気孔率90~95%の発泡金属、金属繊維焼結体等に活物質を充填するペースト式電極が提案されている(特開昭60-124368号公報、特開昭59-163754号公報)。その方法はスポンジ状の発泡ニッケル電極基体に、活物質である水酸化ニッケル(Ni(OH)₂)と導電剤である金

るには、充填活物質の剥離などの問題を生ずる。可操作性のある、より作業性の良い電極が望まれる。

発泡金属、金属繊維焼結体等は直径0.5mm以下の微細孔が複雑に入り込んだ構造になっており、この中へ活物質である水酸化ニッケル等を充填するには、流動性のよいスラリーとしなければならない。そのために用いる溶媒量が増加し、活物質の充填密度が低下することになる。より高密度の活物質合剤を充填することができれば、電池の高容量化がはかる。

また、発泡金属、金属繊維焼結体等は、ペースト式カドミウム極基板として用いられている穿孔板に比べると高価な材料である。更に安価な材料の使用が可能であることが好ましい。

本発明は、上記のような発泡金属、金属繊維焼結体等を基体とするペースト式ニッケル極の導電剤及び基体の問題を解決するものである。

問題点を解決するための手段

上記の問題点を解決するために、本発明は、

金網、エキスパンドメタル、穿孔板等の構造の簡単な基体を用い、その上へニッケル、もしくは少なくとも表面の一部が金屬ニッケルで被覆された繊維状導電物質とニッケル活物質と電解液に不溶性の接着剤等とを混練したものを均布してニッケル極を形成する。

上記におけるニッケル活物質とは水酸化ニッケル(Ni(OH)_2)、あるいはオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)などの、ニッケル水酸化物およびその酸化生成物を示す。繊維状導電物質としては、ニッケル纖維、あるいは少なくともその表面の一部を電解メッキ、無電解メッキ、蒸着などの方法によりニッケルで被覆した繊維が使用可能である。纖維の材料としては、鉄、ステンレス鋼、炭素などの導電性物質、あるいはセラミックス、合成樹脂などの絶縁性物質の使用も可能である。ニッケル材料が纖維表面に必要な理由は電池として使用される電解液と電位の環境下で十分な耐食性と導電性を維持するのに最も適した材料であるからである。用いられる繊維の

トランカルオロエチレン(PTFE)などのフッ素樹脂、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂などの電解液に不溶性の合成樹脂が、活物質の電極基板への固定強度の点から好ましい。

作用

活物質、導電剤等より成るニッケル極活物質合剤を少ない溶媒量で混練しベースト化すること、乾燥後の粒子間隙を少なくすることができる。構造が簡単で軽量な基体を用いることにより、電極中に占める活物質の相対的な重量及び体積が増加する。これらの理由により電極の容量密度の増加が可能となる。

ニッケル纖維あるいはニッケル被覆纖維を導電剤として用いることにより、ニッケル金属の高い導電性を有するネットワークが形成され、活物質層内の導電性が向上する。それにより粉末粒子間の点接触の導電機構に依存していた従来方法より電気抵抗が低下する。また、この導電性の繊維のネットワークは、強度保持の作用も担っており、活物質層の電極基板からの剥離

率は3~100mmのものが適している。3mm以下では粗過ぎて活物質層を強度保持するのに十分な強度が出ないからである。100mm以上になると添加量に比し繊維表面積が小さく集電能力が低下するからである。用いる繊維は活物質を混練する段階で切断されるものであり、材料混練開始時の纖維長の選択の幅は広くなる。好ましい纖維長の範囲はペースト混練の容易さと、形成された活物質層の導電性によって決定される。すなわち長すぎる纖維は混練しにくくペーストを均一にするのが困難であり、短すぎる纖維は、活物質粒子間の導電性ネットワークが切れ切れになり導電性が不十分となる。実用的には30~0.1mの範囲が有効である。

用いられる電極基体としては金網、エキスパンドメタル、穿孔板、マットなどの平面的な形状のものが適している。材質としては、ニッケル、ないしは少なくとも表面をニッケルメッキした金属板が良い。

活物質ベースト中の接着剤としては、ポリテ

を防止することができる。従って、このような特長を有する活物質合剤は電解液不溶性の接着剤と混練することにより、十分な実用的強度を有するものとなり、金網、エキスパンドメタル、穿孔板、金属マットなどの三次元網目構造を有しない簡単な構造の電極基板の使用が可能となる。その結果電極の可操作性も向上する。

実施例

実施例1

電極基体となるニッケル板を作製し、活物質の充填容量密度と利用率を比較した。作製したニッケル板の仕様を第1表に示す。

以下略

第 1 図

No	電極基体	活物質	導電剤	コバルト 添加物
A	40メッシュ Ni金網	水酸化ニッケル	ニッケル纖維	コバルト粉末
B	60メッシュ Ni金網	"	"	"
C	ニッケルエキスパン ンドメタルA	"	"	"
D	ニッケルエキスパン ンドメタルB	"	"	"
E	穿孔板 (ニッケルメッキ鋼板)	"	"	"
F	発泡ニッケル	"	ニッケル粉末	"

第1図において、水酸化ニッケルは平均粒径10μmのもの、ニッケル纖維は粒径4μm、長さ10mmのものを用いた。コバルト粉末は平均粒径5μmのものである。ニッケルエキスパンドメタルAは板厚127μmの平板を加工した開口率66%のものであり、同じくBは板厚127μmの平板を加工した開口率51%のものである。穿孔板は板厚80μm、開口率50%のものである。発泡ニッ

以上のようにして得られたA～Fのニッケル極の充填容量密度を重量及び、外寸法から求めた。結果を第1図に示す。第1図から明らかなことは、基体構造により多少の大小はあるが、A～Eのニッケル極は630mAh/cm³以上の高充填密度電極であり、従来技術によるFより17～24%高い値を示している。このことは本発明により水分量の少ない活物質ベーストを使用することができるようになったことによると考えられる。

次にA～Fのニッケル極をカドミウム極と組み合わせてニッケルーカドミウム電池を形成し、ニッケル極の活物質利用率を求めた。電解液は380g/lの水酸化カリウムと水酸化リチウム・一水和物(LiOH·H₂O)20g/lから成り、測定温度を25℃とした充電は0.1Cの充電率で15時間、放電率は0.2Cとし、カットオフ電圧1.0Vとした。得られた結果を第2図に示す。図よりA～Eの本発明になるニッケル極はいずれも90%以上の高い利用率を示しており、この値は

ケルは住友電気工業製のセルメットNo.7であり、気孔率95%のものである。ニッケル粉末はInco社製#255平均粒径4μmのものである。以上の材料を用いてニッケル極を作製した。A～Eは本発明の実施例であり、同様の製法である。Fは従来技術による比較例である。A～Eでは水酸化ニッケル85wt%、導電剤10wt%、コバルト粉末5wt%と、それらの合計に対し20wt%水を添加し十分に混練した後、5wt%のPTFEを含むPTFE分散液(ダイキン工業製、ポリフロンディスパージョンD-1)を添加し均一に混練した。得られたベーストをカレンダーロールにより電極基体上に塗布した。得られた電極を乾燥後、加圧成形した。

Fの比較例では、85wt%の水酸化、10wt%のニッケル粉末、5wt%のコバルト粉末とそれらの合計重量に対し33wt%に相当する0.3wt%カルボキシメチルセルロース水溶液で混合した後基体に充填した。加圧成形後、3wt%のPTFEディスパージョンに浸漬後乾燥した。

従来例とはほぼ同等である。またこのことはA～Eのニッケル極活物質層中の導電性が十分なことを反映していると考えられる。また、C、Dの利用率がA、Bより高いのはエキスパンドメタルの表面が粗であって金網に比べ導電性繊維との接觸が良好であることによると思われる。以上から本発明によるニッケル極は従来技術によるFと同等以上の高容量電極であることがわかる。

また電極活物質層の強度、可撓性を比較すると本発明になるA～Eのニッケル極の方が従来技術になるFよりも可撓性が大きく、捲巻電極作製時の活物質の脱落も少なかった。

実施例2

ニッケルエキスパンドメタルAを電極基体とし導電性繊維の異なる三種類のニッケル極を作製した。その他の電極作製条件はすべて実施例1のA～Eと同じである。Gのニッケル極では直径15mmの鉄繊維にニッケルメッキを施した長さ3mmの基材、Hでは導電性繊維は直径7mm

の炭素繊維表面にニッケルの無電解メッキを施したものであって、長さは8mmである。Iには直径30mm 長さ15mmのニッケル繊維を用いた。得られたニッケル極の充電容量密度はG、H、Iで、それぞれ648、623、634mAhであり、活物質利用率はそれぞれ98、96、91%であった。この結果より、これらの三種類のニッケル極でも、従来技術によるFよりも高い充填容量密度と90%以上の利用率が得られることがわかった。

実施例3

コバルト添加物、結着剤の異なる三種類のニッケル極を作製した。電極基体は60メッシュのニッケル金網を用いた。従って以下に記す以外の電極条件はすべて実施例1のBと同じである。Jではコバルト添加物に酸化コバルト(CoO)、Kではコバルト添加物に水酸化コバルトを用いた。Lでは結着剤にボリ塩化ビニルラテックス(日本ゼオン製、NIPOL 576)を用いた。得られたニッケル極の充填容量密度と活物質利用率はJ、K、Lでそれぞれ、648、638、622

ものなどがある。

また繊維状物質の表面にニッケル層を形成した後にすることも可能と考えられる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明になるニッケル極と従来技術になるニッケル極の充填容量密度の比較を示す図、第2図は本発明になるニッケル極と従来技術になるニッケル極の活物質利用率の比較を示す図である。

A～E本発明になる電極

代理人 若林邦彦



mAh/cm²と97、92、92%であった。

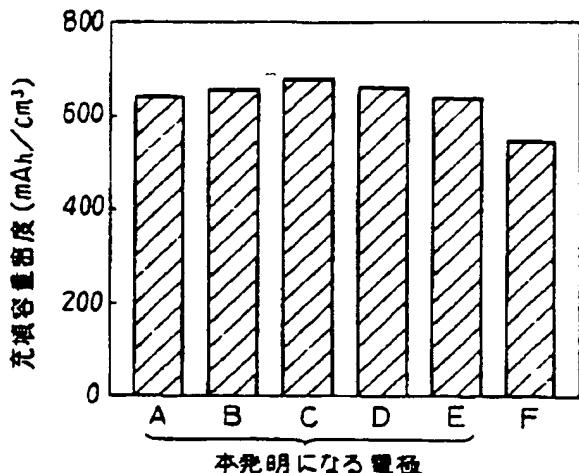
発明の効果

本発明により従来技術より少ない培養液で混練した活性物質ペーストを電極基体に充填し、充填容量密度が高く、かつ活性物質利用率の高い、高容量ニッケル極が可能となった。また、可撓性活性物質層強度の点でもまさっていることがわかった。これらの改良は導電性のニッケル繊維ないしはニッケル被覆繊維を用いることによるものである。

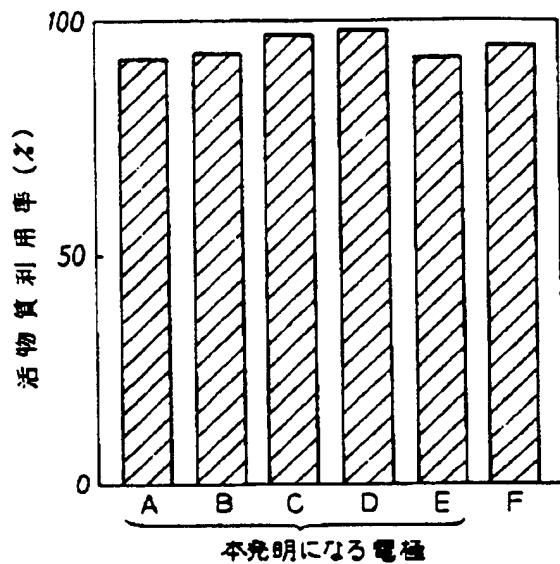
また、本発明はニッケルーカドミウム電池にその適用の対象が限定されるものではなく、同様のニッケル活性物質を利用するニッケルー亜鉛、ニッケルー鉄、ニッケルー水素などの電池に対しても適用できる技術である。

更には本発明において用いた導電性繊維は円筒状の形状ものであるが、これらが更に複雑な表面形状をしているものが得られれば活性物質との接触抵抗、強度の点から、更に有効である。例えば中空円筒状のもの、断面形状が轟車輪の

第1図



第2図



第1頁の続き

⑦発明者 小倉

孝夫 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社
内